

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-206653

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

---

(51)Int.Cl. G03C 3/00  
G03C 1/498

---

(21)Application number : 11-269604

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 24.09.1999

(72)Inventor : SANPEI TAKESHI  
HATTORI RYOJI

---

(30)Priority

Priority number : 10323550 Priority date : 13.11.1998 Priority country : JP

---

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solvent coating system heat developable photosensitive material which suppresses the variation of gradation in raw stock preservation, has high contrast when used for making a printing plate and hardly develops curl even in the case of a rolled product and to obtain an aqueous coating system heat developable photosensitive material which suppresses humidity sensitization and the variation of gradation in raw stock preservation, has high contrast when used for making a printing plate and hardly develops curl even in the case of a rolled product.

SOLUTION: A heat developable photosensitive material having organic silver salt grains, photosensitive silver halide grains and a reducing agent on the substrate is packed with a packing material having  $\leq 50$  ml/atm.m $^{2.25^{\circ}}$  C.day oxygen permeability or a packing material having  $\leq 10$  g/atm.m $^{2.25^{\circ}}$  C.day water permeability.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-206653

(P2000-206653A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 3/00	5 9 9	G 0 3 C 3/00	5 9 9 A
	3 5 1		3 5 1 B
	5 6 5		5 6 5 N
	5 8 5		5 8 5 C

1/498

1/498

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-269604	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成11年9月24日 (1999.9.24)	(72) 発明者	三瓶 武司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-323550	(72) 発明者	服部 良司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平成10年11月13日 (1998.11.13)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 第1に、生保存時の階調変動が抑えられ、また印刷製版用途に用いる場合は、硬調で、ロール製品としても巻癖の付きにくい溶媒塗布系の熱現像感光材料を提供し、第2に、湿度増感及び生保存時の階調変動が抑えられ、また印刷製版用途に用いる場合は、硬調で、ロール製品としても巻癖の付きにくい水系塗布系の熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、酸素透過率  $50 \text{ ml/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$  以下の包装材料、又は水分透過率  $10 \text{ g/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$  以下の包装材料で包装されている熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、酸素透過率 $50\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されていることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 ヒドラジン誘導体を含有することを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、水分透過率 $10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されていることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項4】 ヒドラジン誘導体を含有することを特徴とする請求項3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 前記包装材料の水分透過率が $10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】 感光層を有する側の最表面のスムースー値が $40\text{mmHg}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の熱現像感光材料。

【請求項7】 支持体上の感光層を有する側とは反対側の最表面のスムースー値が $80\text{mmHg}$ 以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】 少なくとも一層に疎水性バインダーを含むことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載の熱現像感光材料。

【請求項9】 少なくとも1層にポリマーラテックスを含むことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱現像感光材料に関し、詳しくは溶媒塗布系の熱現像感光材料及びポリマーラテックスを用いる水系塗布系の熱現像感光材料の、生保存時の階調変動、硬調化技術を採用した系での軟調化及びロール製品としての時の巻癖の問題を解消し、またポリマーラテックスを用いる水系塗布系の熱現像感光材料の湿度増感を防止するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ

phic Materials) (Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】 これらの熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源 (有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常 (有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。該熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、 $80^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ ) に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0004】 この様な熱現像感光材料の作製では、塗布組成物をメチルエチルケトンやアセトンなどの有機溶媒に溶解させた状態にして塗布することがしばしば行われる。そしてこれら有機溶媒を用いた感光材料においては、特開平6-301140号等に記載されているように塗布後の残存溶媒量を一定にすることで、現像温度変動や経時による濃度変動を少なくすることが知られている。

【0005】 しかしながら層中の溶媒量を調整するだけでは、生保存時の階調変動は防げないのが実状である。

【0006】 また印刷製版用としては硬調な画像を得られる感光材料が必要であり、その硬調化技術として米国特許第5,545,505号や同5,464,738号に記載されているようにヒドラジン誘導体を使用することが知られているが、これらの硬調化技術を採用した溶媒塗布系の感光材料では軟調化が著しく起こり問題である。

【0007】 一方、ポリマーラテックスを用いる感光層においては熱現像感光材料を水系塗布で行うことが知られている。、その場合溶媒の30wt%以上が水である塗布組成物を分散若しくは溶解させた状態にして塗布することがしばしば行われる。そしてこれらの感光材料においては、特開平10-62899号、同10-69023、同10-81067等に記載されているが、水系塗布であるということにより1) 感光材料中に水分が多く残存する。2) 感光材料中の水を除去しても包装の外部から水が透過し水になじみやすい感光材料中に水を保持してしまう等の問題が起きた。これにより上記の黒色画像を形成する反応過程で反応促進、又は非画像部の反

応を進行させたりしてしまい湿度増感が問題になっている。且つ生保存時の階調変動は防げないのが実状であった。

【0008】更にこれらの熱現像感光材料を印刷製版材料とする場合は、製品形態がロール状態なので、巻癖がつきやすい。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、第1に、生保存時の階調変動が抑えられ、また印刷製版用途に用いる場合は、硬調で、ロール製品としても巻癖の付きにくい溶媒塗布系の熱現像感光材料を提供することにある。第2に、湿度増感及び生保存時の階調変動が抑えられ、また印刷製版用途に用いる場合は、硬調で、ロール製品としても巻癖の付きにくい水系塗布系の熱現像感光材料を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記第1の目的は、支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、酸素透過率 $50\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料、又は水分透過率 $10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されている熱現像感光材料、ヒドラジン誘導体を含有すること、感光層を有する側の最表面のスムースター値が $40\text{mmHg}$ 以下であること、支持体上の感光層を有する側とは反対側の最表面のスムースター値が $80\text{mmHg}$ 以上であること、少なくとも一層に疎水性バインダーを含むこと、によって達成される。

【0011】本発明の第2の目的は、支持体上に有機銀粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びポリマーラテックを有し、酸素透過率 $50\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料、又は水分透過率 $10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されている熱現像感光材料、ヒドラジン誘導体を含有すること、感光層を有する側の最表面のスムースター値が $40\text{mmHg}$ 以下であること、支持体上の感光層を有する側とは反対側の最表面のスムースター値が $80\text{mmHg}$ 以上であること、によって達成される。

【0012】即ち本発明者は、酸素透過率又は水分透過率の小さい材料で包装することにより、生保存時の階調変動、硬調化技術を採用した系での軟調化及びロール製品とした時の巻癖、水系塗布系の湿度増感の問題を解消でき、更に驚くべきことに処理後の画像保存性も改良されることを見出し本発明に至った。

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】本発明の熱現像感光材料は、製造された後に酸素透過率 $50\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されることがひとつの特徴である。好ましくは $0\sim 20\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下である。

【0015】本発明に採用できる包装材料としては、ポリエチレン（高圧法、低圧法どちらでもよい）、ポリプロピレン（無延伸、延伸どちらでもよい）、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ナイロン（延伸、無延伸）、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ビニロン、エパール、ポリエチレンテレフタレート（PET）、その他のポリエステル、塩酸ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合体、エポキシエーリン酸系樹脂（特開昭63-63037号に記載のポリマー、特開昭57-32952号に記載のポリマー）の様な合成樹脂素材や、パルプが挙げられる。

【0016】これらは単一素材のものが好ましいが、フィルムとして用いる際には、そのフィルムを積層接着するが、塗布層としてもよく、また単一層のものでもよい。

【0017】更には、例えば上記の合成樹脂フィルムの間にアルミ箔又はアルミ蒸着合成樹脂を使用するなど、各種ガスバリアー膜を用いると、より好ましい。

【0018】これらの積層膜又は単一層の膜厚の合計は、 $1\sim 3000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 2000\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0019】本発明の他の特徴は、熱現像感光材料が製造された後に水分透過率 $10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下の包装材料で包装されることである。更には $0\sim 5\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0020】ここに言う包装材料の水分透過率は、JIS K7129-1992の測定法による水蒸気透過度である。測定条件は、試験温度 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$  RHとする。

【0021】本発明の水分透過率を満たす包装材料としては、ポリエチレン系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体系樹脂、アクリロニトリルブタジエン共重合体系樹脂、セロハン系樹脂、ビニロン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂、ナイロン系樹脂等の樹脂は、延伸されていてもよく、更に塩化ビニリデン系樹脂をコートされていてもよい。また、ポリエチレン系樹脂は、低密度あるいは高密度のものも用いることができる。

【0022】上記の高分子材料の中で、ポリエチレン（PE）、ナイロン（Ny）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）をコートしたナイロン（KNy）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、延伸ポリプロピレン（OPP）、PVDCをコートしたポリプロピレン（KOPP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、PVCをコートしたセロハン（KPT）、ポリエチレンービ

ニルアルコール共重合体（エパール）を用いることが好ましい。これらの樹脂を用いることにより、本発明においての適性な機械的強度、水分透過率を有する包装材料を容易に得ることができる。

【0023】本発明においては、無機化合物が蒸着された高分子材料も用いることができ、そのような高分子材料としては、従来公知の材料を用いることができる。ここでの無機化合物が蒸着される高分子材料としては、上記のものを用いることができる。蒸着する無機化合物としては、アルミニウム、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、酸化ケイ素（ $SiO_x$ ）等が挙げられる。蒸着膜の膜厚としては、50～1000Åの範囲が挙げられる。蒸着する方法としては、化学気相成長法、物理気相成長法、蒸着法、スパッタ法等の公知の方法を用いることができる。本発明の包装材料が多層構成の場合、それぞれの層の膜厚は所望の水分透過率、機械的強度等により適宜設定されるが、包装材料全体としての厚みを500μm以下にする。多層包装材料の製法は、特に限定はないが、例えば樹脂層と樹脂層を接着剤等で貼り合わせる方法や、樹脂層と樹脂層を溶融樹脂で貼り合わせる方法、押出法、あるいは積層法等が挙げられる。

【0024】本発明に採用できる高分子材料としては、具体的には下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。尚、以下において、（最外部）／（中間部）／（熱現像材料との接触部）の層構成を各々表す。例えば、 $SiO_x$  PET、 $Al_2O_3$  PETは、PET上にそれぞれ $SiO_x$ 、 $Al_2O_3$ を蒸着したものを表す。

#### 【0025】

- (1) OPP/ $SiO_x$  PET/CPP
- (2) OPP/ $SiO_x$  PET/PE
- (3) OPP/ $Al_2O_3$  PET/CPP
- (4)  $Al_2O_3$  PET/ $Ny$ /CPP
- (5) PET/ $Al_2O_3$  PET/PE
- (6) KOP/ $Ny$ /PE
- (7) PE/ $KNy$ /PE
- (8) KPT/PE/ $Ny$ /PE
- (9) OPP/CPP
- (10) PET/エパール/PE
- (11) OPP/エパール/PE

上記各具体例において、各層の膜厚は、本発明の範囲に適合するような水分透過率が得られるように設定すればよい。

【0026】本発明においては、酸素透過率50ml/atm・m<sup>2</sup>・25℃・day以下の条件と水分透過率10g/atm・m<sup>2</sup>・25℃・day以下の条件とともに満たす包装材料を用いることが好ましい。

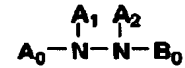
【0027】本発明は、熱現像感光材料が硬調化剤としてヒドラジン誘導体含有するとき、その効果を遺憾なく発揮する。

【0028】ヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が好ましい。

【0029】

〔化1〕

一般式〔H〕



【0030】式中、 $A_0$ はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 $B_0$ はブロッキング基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

【0031】一般式〔H〕において、 $A_0$ で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであり、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0032】一般式〔H〕において、 $A_0$ で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 $A_0$ で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフエン環、フラン環が挙げられ、 $A_0$ で表される $-G_0-D_0$ 基において、 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す。 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい

D<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A<sub>0</sub>の芳香族基、複素環基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基は置換基を有していてもよい。

【0033】A<sub>0</sub>として特に好ましいものはアリール基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基である。

【0034】又、一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動態写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0035】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

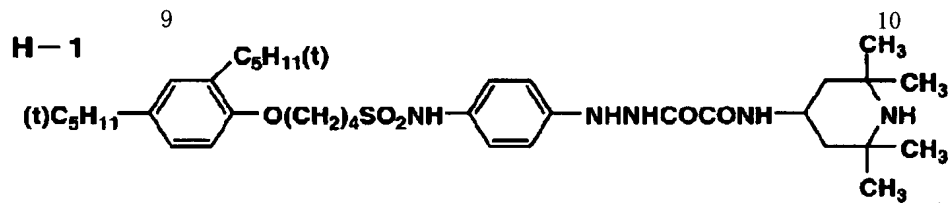
【0036】一般式〔H〕において、B<sub>0</sub>はブロッキング基を表し、好ましくは-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基であり、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG

<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表す。好ましいG<sub>0</sub>としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホン基（メタンスルホン基、トルエンスルホン基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

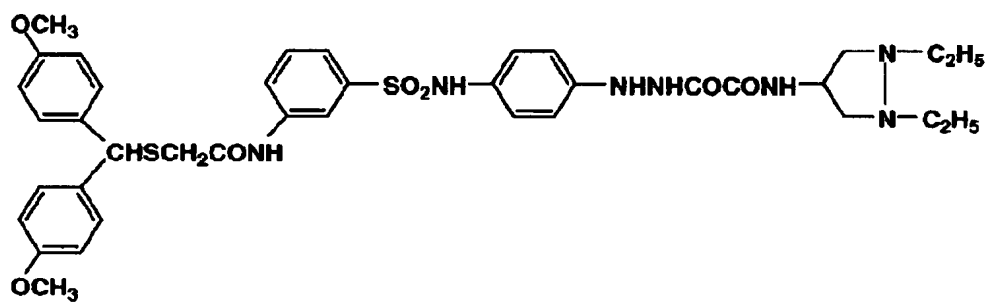
【0037】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】

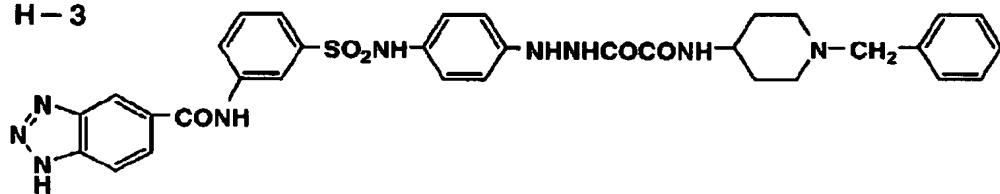
【化2】



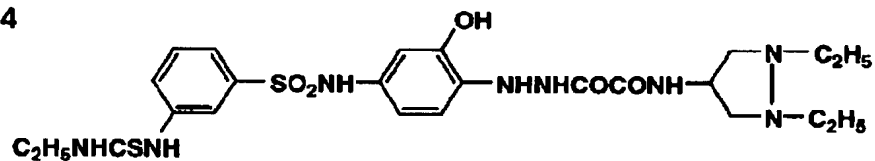
H-2



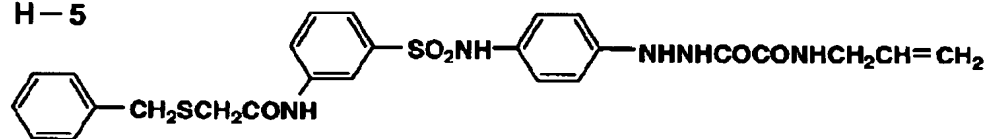
H-3



H-4

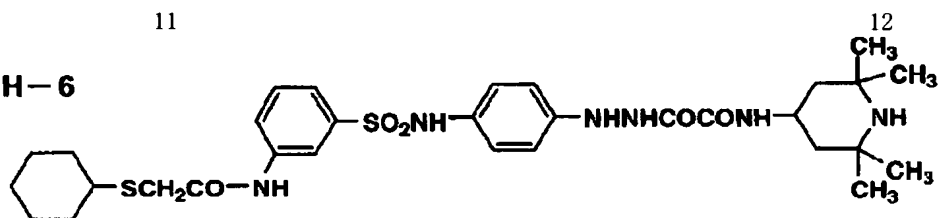


H-5

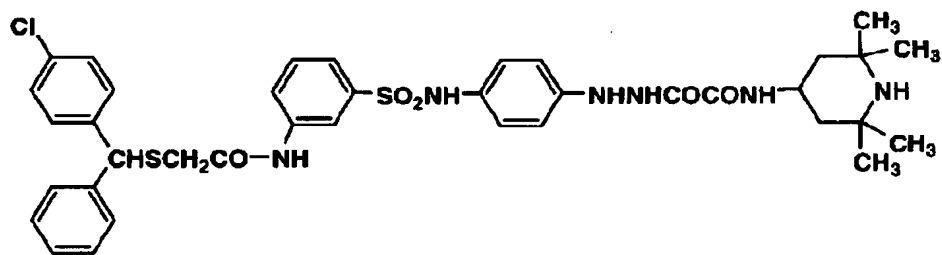


11

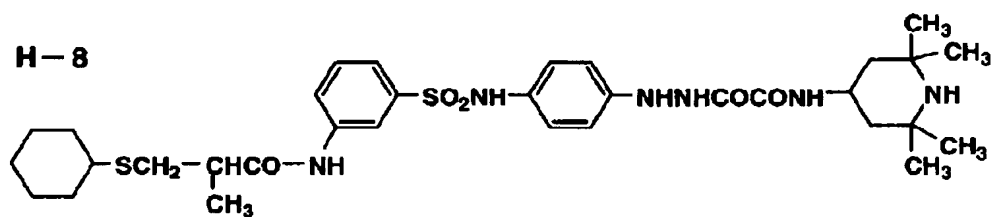
H-6



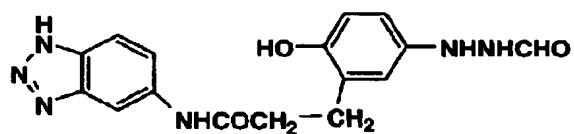
H-7



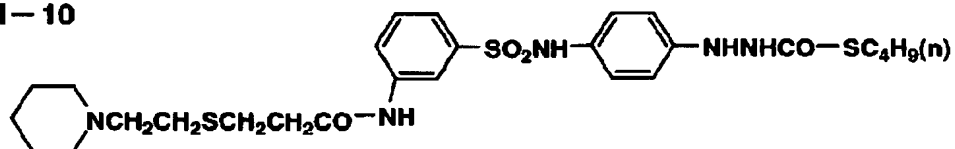
H-8



H-9



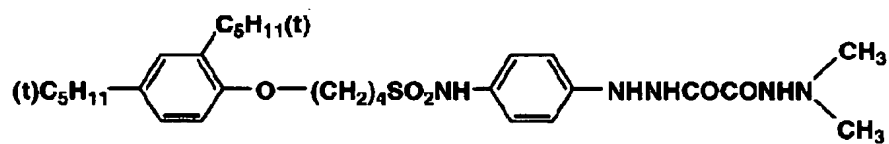
H-10



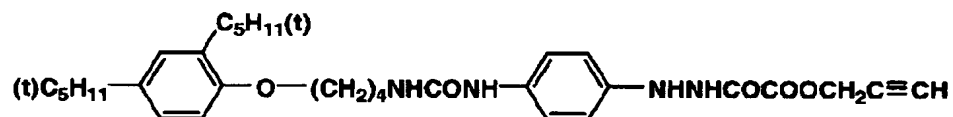
【0040】

【化4】

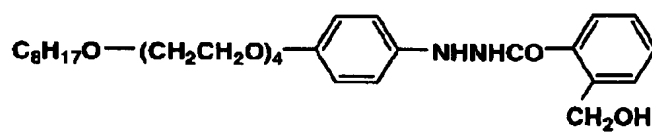
H-11



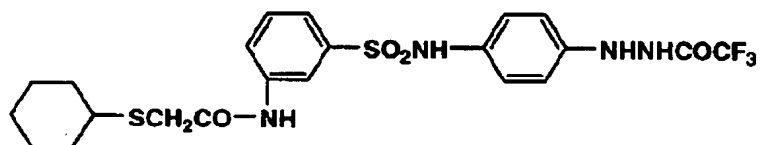
H-12



H-13



H-14

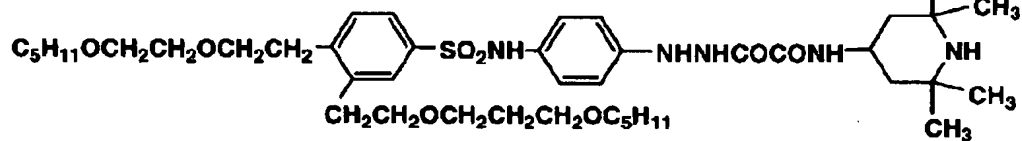


【0041】

【化5】

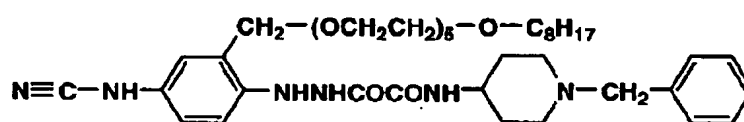
15

H-15

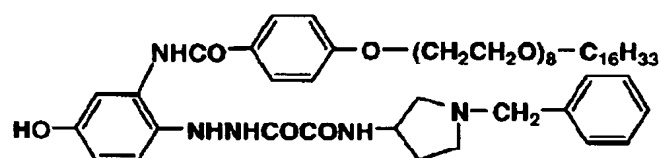


16

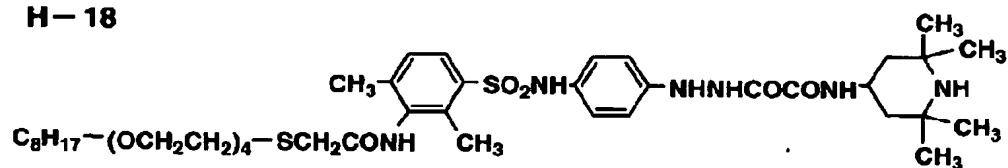
H-16



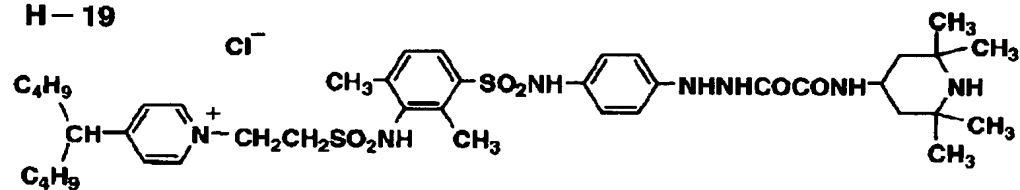
H-17



H-18



H-19



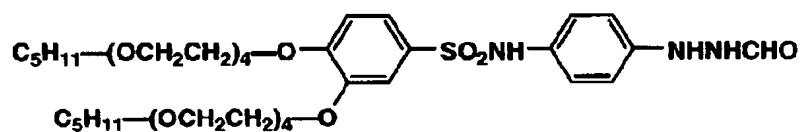
【0042】

【化6】

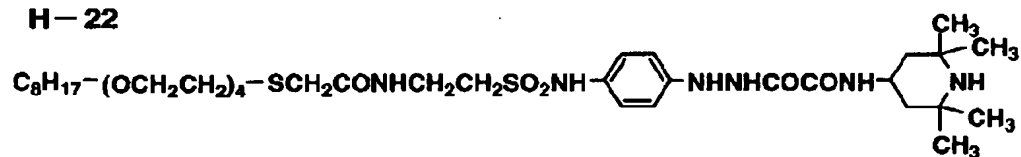
H-20



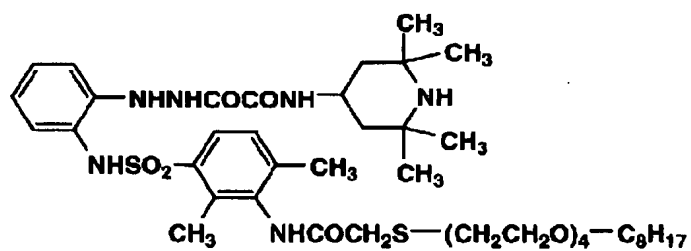
H-21



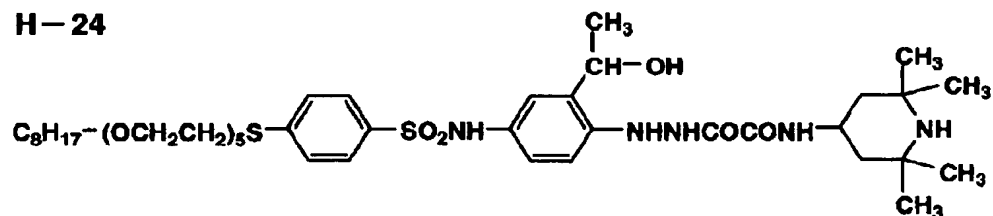
H-22



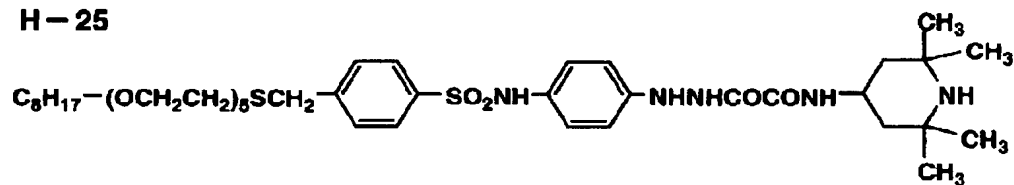
H-23

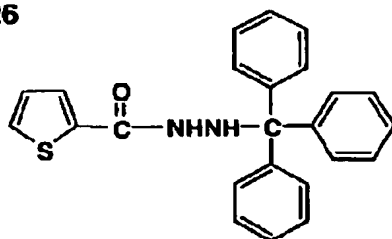


H-24



H-25



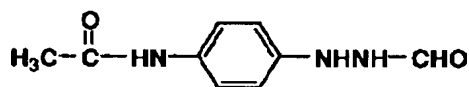
19  
H-26

20

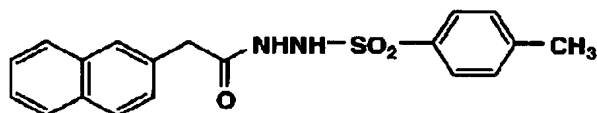
H-27



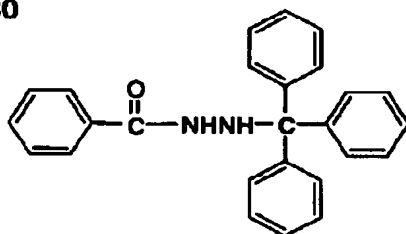
H-28



H-29



H-30



【0044】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム11~カラム20に記載の化合物H-1~H-29、米国特許第5,464,738号カラム9~カラム11に記載の化合物1~12である。

【0045】これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0046】ヒドラジン誘導体の添加層は、ハロゲン化銀乳剤を含む感光層及び/又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は

40 様ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モル~ $10^{-1}$ モル程度、特に $10^{-5}$ モル~ $10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

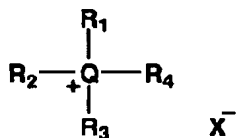
【0047】また本発明の熱現像感光材料には、米国特許第5,545,505号に記載のヒドロキシルアミン化合物、アルコールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、米国特許第5,545,507号に記載のヒドロキサム酸化合物、米国特許第5,558,983号に記載のN-アシルヒドラジン化合物、米国特許第5,545,515号に記載のアクリロニトリロ化合物、米国特許第5,937,449号に記載のベンズヒ

ドロールやジフェニルフォスフィンやジアルキルピペリジンやアルキル-β-ケートエステルなどの水素原子ドナー化合物、などの硬調化促進剤を添加することが好ましい。その中でも下記一般式 (P) で表される 4 級オニウム化合物及び一般式 (Na) で表されるアミノ化合物が好ましく用いられる。

【0048】

【化 8】

一般式 (P)

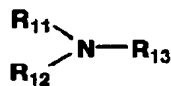


【0049】式中、Q は窒素原子又はリン原子を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は各々、水素原子又は置換基を表し、 $X^-$  はアニオンを表す。尚、 $R_1 \sim R_4$  は互いに連結して環を形成してもよい。

【0050】

【化 9】

一般式 [Na]



【0051】一般式 [Na] において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  は各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換アリール基、又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  で環を形成してもよい。特に好ましくは脂肪族の 3 級アミン化合物である。これらの化合物は分子中に耐拡散性基又はハロゲン化銀吸着基を有するものが好ましい。耐拡散性を有するためには分子量 100 以上の化合物が好ましく、さらに好ましくは分子量 300 以上であり、前記一般式 [H] における A における耐拡散基と同義のものが挙げられる。また、好ましい吸着基としては複素環、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、チオウレア基等が挙げられ

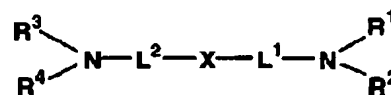
る。

【0052】一般式 [Na] で表される造核促進剤より更に好ましい造核促進剤として下記一般式 [Na2] で表される化合物が挙げられる。

【0053】

【化 10】

一般式 [Na2]



10

【0054】一般式 [Na2] において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。これらは互いに連結して環を形成することができる。又、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  が同時に水素原子であることはない。X は S、S e 又は Te 原子を表す。 $L^1$  及び  $L^2$  は各々 2 価の連結基を表す。具体的には以下に示す基又はその組み合わせ及びそれらに適当な置換基 (例えばアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アシルアミノ基、スルホンアミド基等) を有する基が挙げられる。

20

【0055】 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C_2H_4-$ 、ピリジンジイル、 $-N(Z_1)-$  ( $Z_1$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-CH_2N-$ 。

30

【0056】又、 $L^1$  又は  $L^2$  で表される連結基は、該連結基中に少なくとも 1 つ以上の以下の構造を含むことが好ましい。

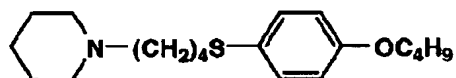
【0057】 $-[CH_2CH_2O]-$ 、 $-[C(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OC(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OCH_2C(OH)HCH_2]-$ 。

【0058】以下に一般式 [Na] 又は [Na2] で表される造核促進剤の具体例を挙げる。

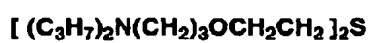
【0059】

【化 11】

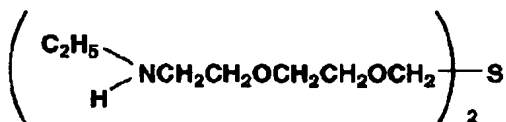
23  
Na-1



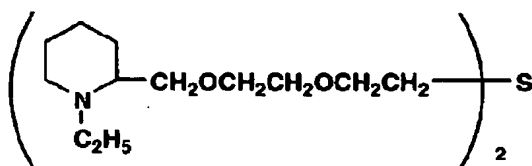
Na-2



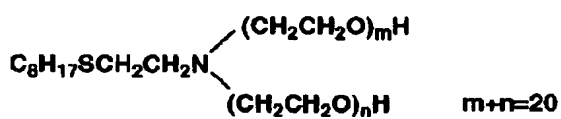
Na-3



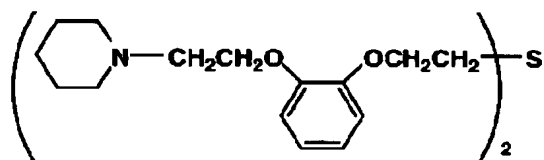
Na-4

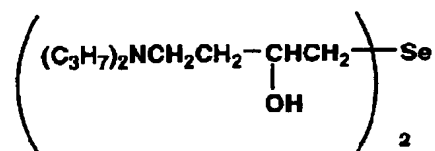


Na-5

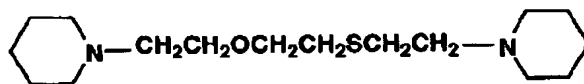


Na-6

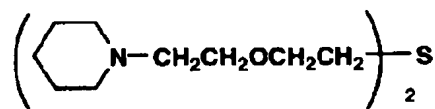


Na-7<sup>25</sup>

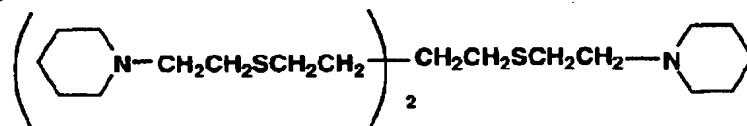
Na-8



Na-9



Na-10



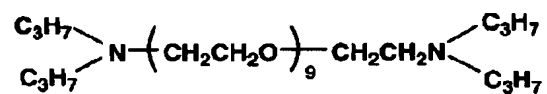
Na-11

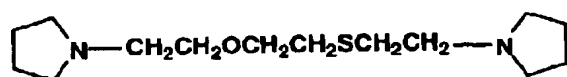


Na-12

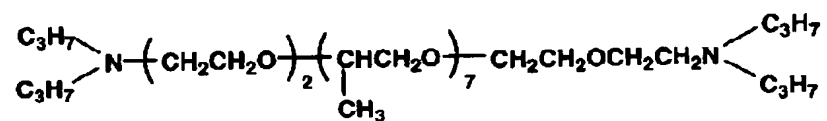


Na-13

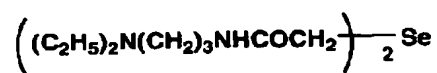


Na-14<sup>27</sup>

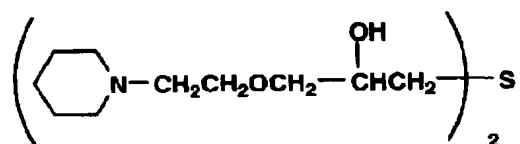
Na-15



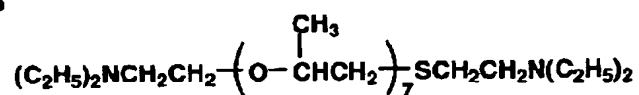
Na-16



Na-17



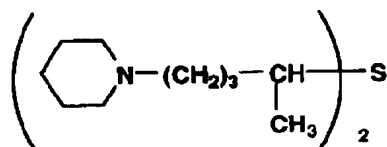
Na-18



Na-19

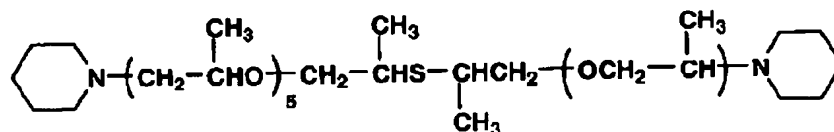


Na-20

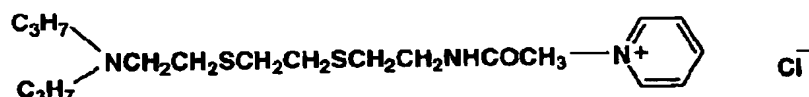


29  
Na-21

30



Na-22



【0063】一般式(P)において、 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0064】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0065】 $R_1 \sim R_4$ で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

【0066】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

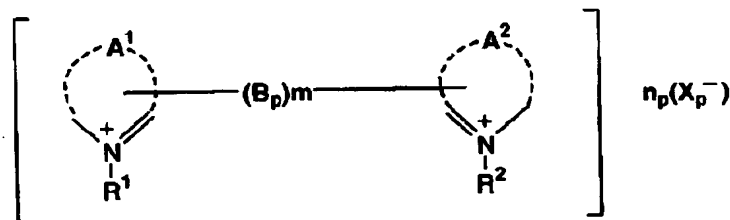
20 【0067】 $X^-$ が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0068】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

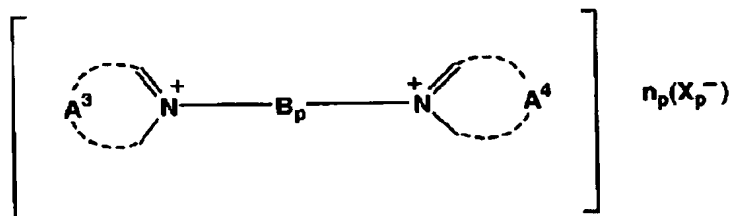
【0069】

【化15】

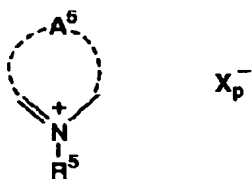
31  
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



【0070】式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$ 及び $\text{A}^5$ は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$ 及び $\text{A}^5$ で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$ 及び $\text{A}^5$ の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0071】 $\text{B}_p$ は2価の連結基を表し、 $m$ は0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$

、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ （ $\text{R}^6$ はアルキル基、アリール基、水素原子を表す）を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。 $\text{B}_p$ として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0072】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一でも異っていてもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{A}^4$ 及び $\text{A}^5$ の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0073】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

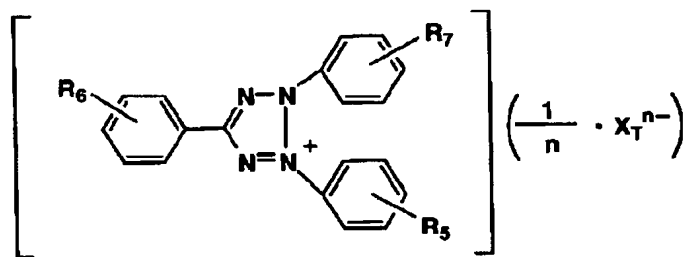
【0074】 $\text{X}_p^-$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、 $p$ -トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。 $n_p$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には $n_p$ は0である。

【0075】

【化16】

33  
一般式 [T]

34



【0076】上記一般式 [T] で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基  $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値 ( $\sigma_P$ ) が負のものが好ましい。

【0077】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 20 巻、304 頁、1977 年記載の C. ハンシュ (C. Hansch) 等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基 ( $\sigma_P = -0.17$  以下何れも  $\sigma_P$  値)、エチル基 ( $-0.15$ )、シクロプロピル基 ( $-0.21$ )、*n*-プロピル基 ( $-0.13$ )、*iso*-プロピル基 ( $-0.15$ )、シクロブチル基 ( $-0.15$ )、*n*-ブチル基 ( $-0.16$ )、*iso*-ブチル基 ( $-0.20$ )、*n*-ペンチル基 ( $-0.15$ )、シクロヘキシル基 ( $-0.22$ )、アミノ基 ( $-0.66$ )、アセチルアミノ基 ( $-0.15$ )、ヒドロキシ基 ( $-0.37$ )、メトキシ基 ( $-0.27$ )、エトキシ基 ( $-0.24$ )、プロポキシ基 ( $-0.25$ )、ブトキシ基 ( $-0.32$ )、ペントキシ基 ( $-0.34$ ) 等が挙げられ、これらは何れも一般式 [T] の化合物の置換基として有用である。

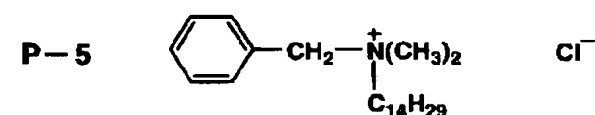
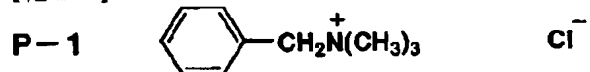
【0078】 $n$  は 1 或いは 2 を表し、 $\text{X}_T^{n-}$  で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には *p*-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、*p*-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサキシネートアニオン等のジアルキルスルホサキシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

【0079】以下、4 級オニウム化合物の具体例を下記

に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

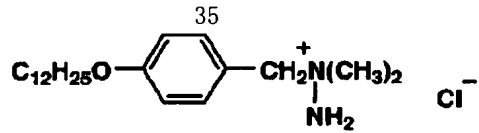
【化 17】



【0081】

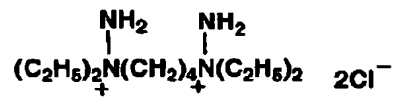
【化 18】

P-6

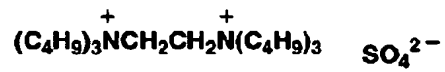


【0082】  
【化19】

P-7

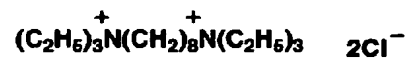


P-8

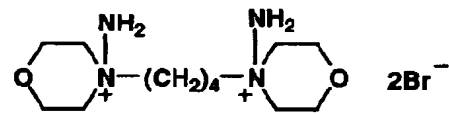


10

P-9

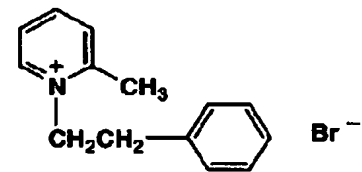


P-10

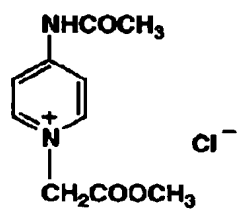


20

P-11

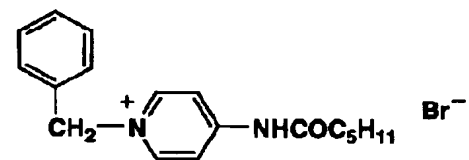


P-12

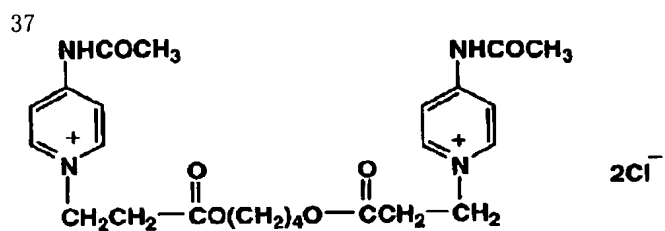


30

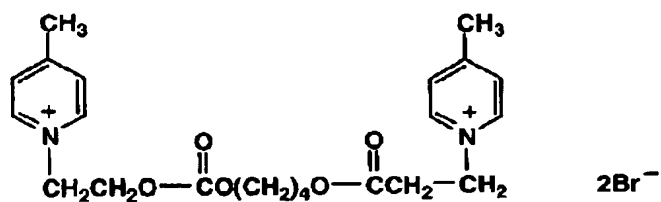
P-13



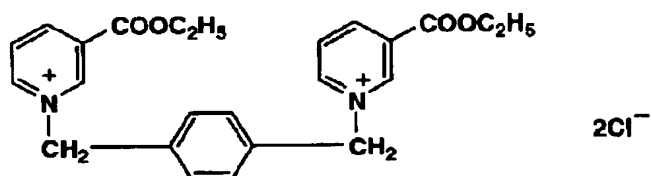
P-14



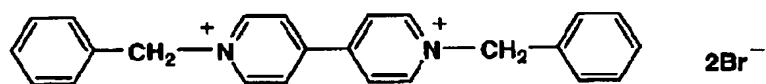
P-15



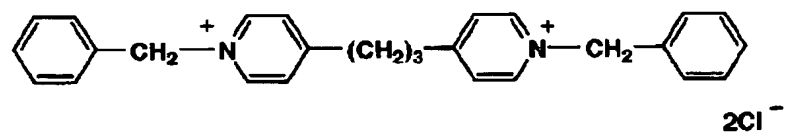
P-16



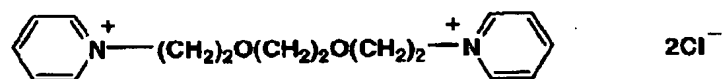
P-17

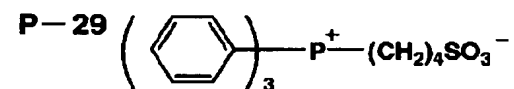
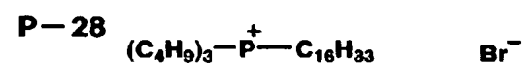
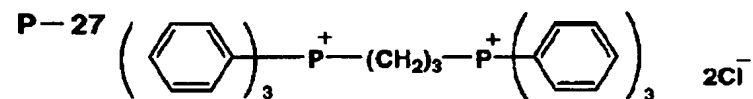
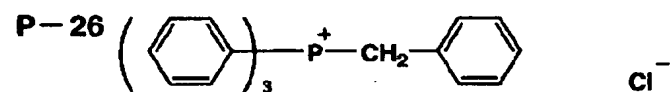
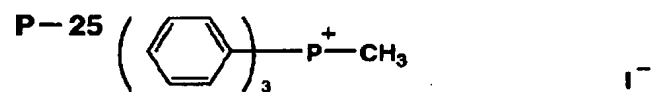
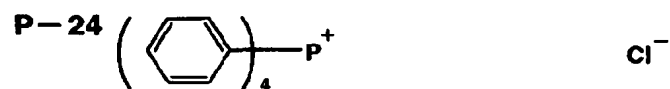
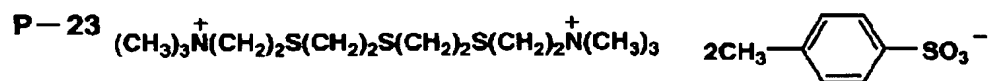
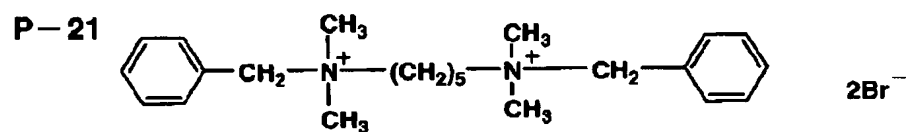
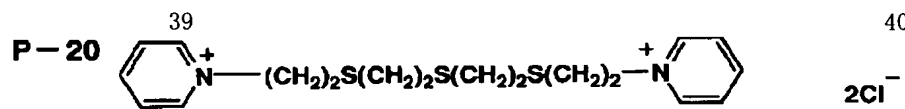


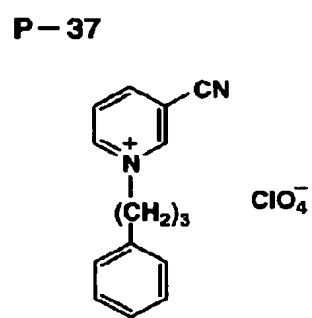
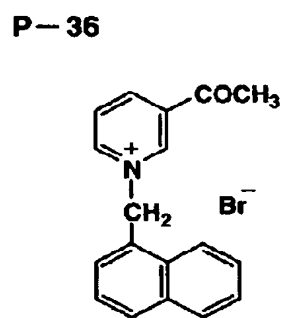
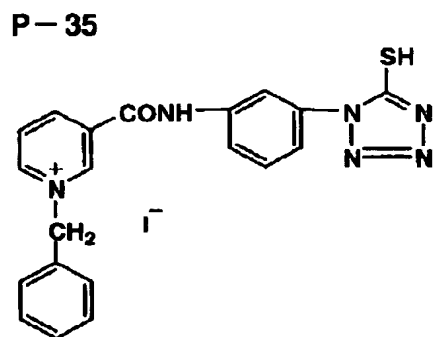
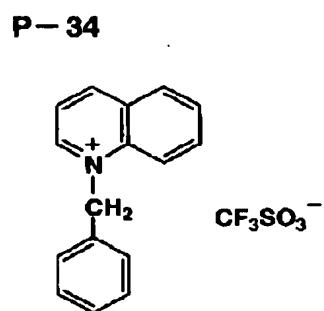
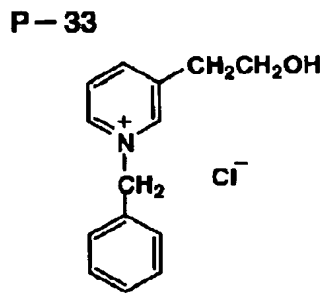
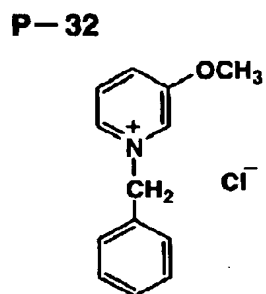
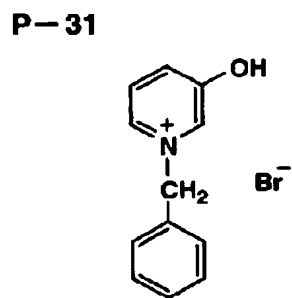
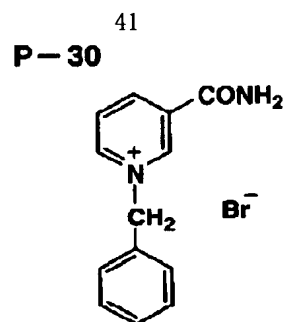
P-18



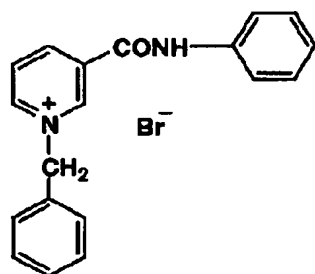
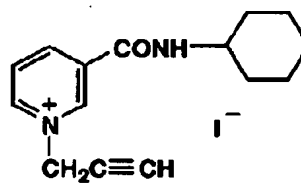
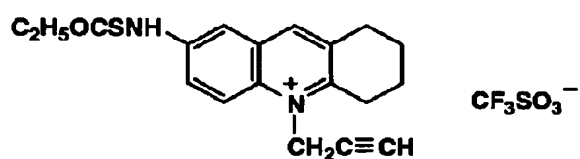
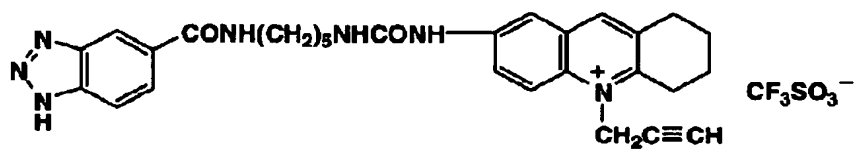
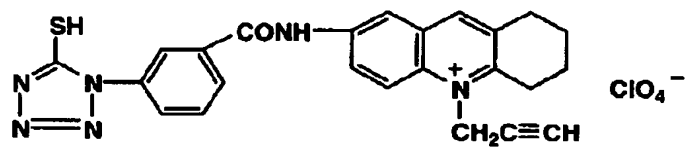
P-19

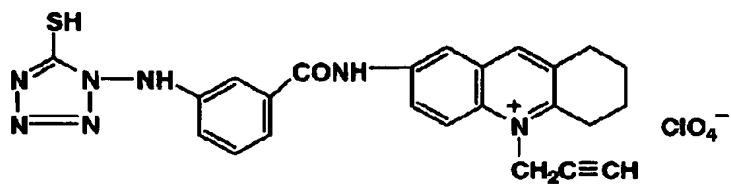




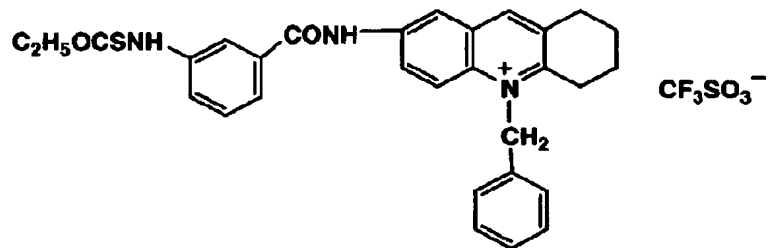


<sup>43</sup>  
**P-38**

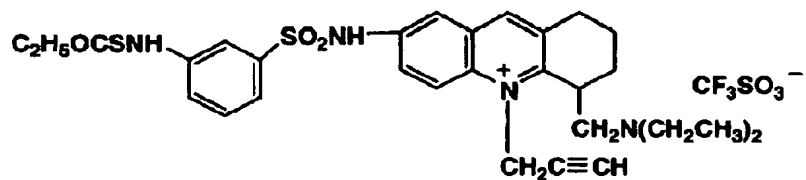
**P-39****P-40****P-41****P-42**

P-43<sup>45</sup>

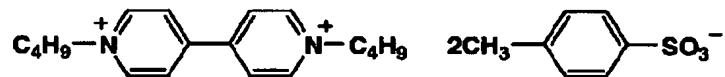
P-44



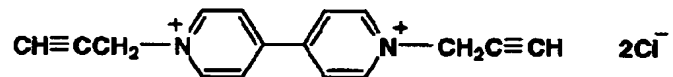
P-45

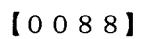
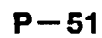
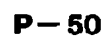
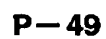


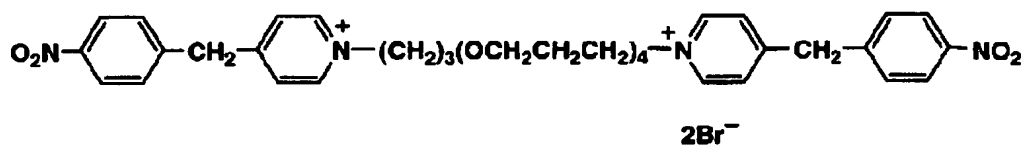
P-46



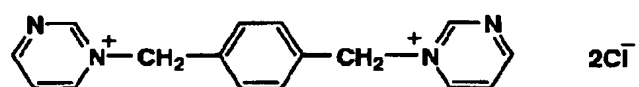
P-47



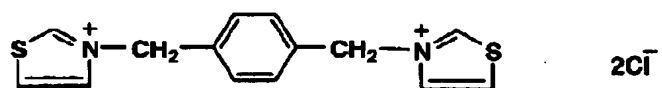




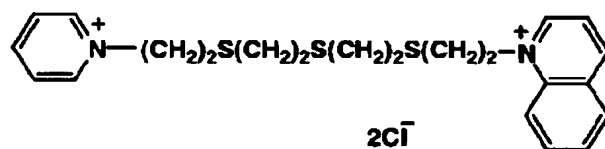
**P-53**



**P-54**

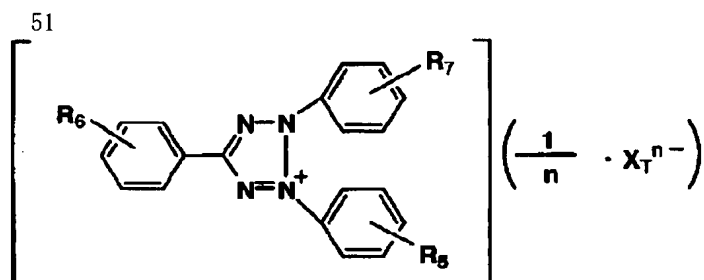


**P-55**



【 0 0 8 9 】

【化 2 6】



化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	X <sub>T</sub> <sup>n-</sup>
T-1	H	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-2	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-3	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-4	H	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-5	p-OCH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-6	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-7	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-OCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-8	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-9	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-10	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-11	p-IsoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-IsoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-12	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-13	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-IsoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-14	H	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-15	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-16	H	p-NH <sub>2</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
T-17	p-NH <sub>2</sub>	H	H	Cl <sup>-</sup>
T-18	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

【0090】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0091】これら4級オニウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ~1モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルである。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0092】4級オニウム化合物及びアミノ化合物は、単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。

また感光材料の構成層中のいかなる層に添加してもよいが、好ましくは感光層を有する側の構成層の少なくとも1層、更には感光層及び／又はその隣接層に添加する。

【0093】本発明の熱現像感光材料は、感光層を有する側の最表面のスムーズター値が40mmHg以下か、感光層を有する側とは反対側の最表面のスムーズター値が80mmHg以上であることが好ましい。

【0094】ここにスムーズター値は、下記の条件で測定された吸引圧の値(mmHg)で定義する。測定は東栄電気工業社製スムーズターSM-6Bによって行う。高いmmHgの値は表面の凹凸が大きいことおよび／ま

たは凹凸の数が多いことに対応する。なお、測定する前に23℃、相対湿度48%で2時間調湿し、同じ環境下で上記装置で測定する。

【0095】本発明において、感光層を有する側の最表面のスムースター値は好ましくは0.1mmHgから35mmHgの範囲であり、更に好ましくは1mmHgから32mmHgの範囲である。

【0096】感光層を有する側の反対側の最表面のスムースター値は好ましくは85mmHgから400mmHgの範囲であり、更に好ましくは90mmHgから250mmHgの範囲である。

【0097】スムースター値は、感光材料の構成層中のポリビニルブチラールやセルロースアセテートブチレートやポリエステルやポリマーラテックス等のバインダーの量、マツト剤の粒径、形状、添加量等の組合せや、硬膜剤や可塑剤等のバインダー物性を変化させる化合物の種類や量、塗布乾燥条件等によって決まる。本発明においてはこれらの技術を組み合わせることでスムースター値を最適の範囲にする。この範囲にすることでロール形態での巻癖をさらにつきにくくすることができる。

【0098】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸))とのポリマー反応生成物の銀錯体、チオン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸および/またはステアリン酸である。

【0099】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0100】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1μm以下、より好ましくは0.01μm~0.1μm、特に0.02μm~0.08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0101】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下でかつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0102】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における

[111]面と[100]面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0103】またもう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとして垂直方向の厚みをhμmとした場合のアスペクト比=r/hが3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01μm~0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載さ

れており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0104】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0105】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0106】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0107】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0108】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の間である。

【0109】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させる。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物

(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン)；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類

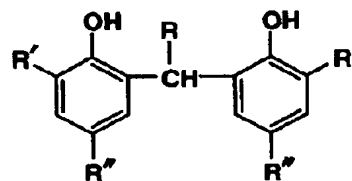
(reductones) エステル (例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート)；N-ヒドロキシ尿素誘導体 (例えば、N-p-メチルフェニル-N

ーヒドロキシ尿素)；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類 (例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン)；ホスファーマミドフェノール類；ホスファーマミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類 (例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び(2,5-ジヒドロキシフェニル)メチルスルホン)；スルフヒドロキサム酸類 (例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸)；スルホンアミドアニリン類 (例えば、4-(N-メタンズルホンアミド)アニリン)；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類 (例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン)；テトラヒドロキノキサリン類 (例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン)；アミドオキシシキソール類；アジン類 (例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ)；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン；ヒドロキサム酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ；α-シアノフェニル酢酸誘導体；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類 (例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン)；ビスフェノール類 (例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシ-m-トリ)メシトール(mesitol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で表される化合物が挙げられる。

【0110】

【化27】

一般式(A)



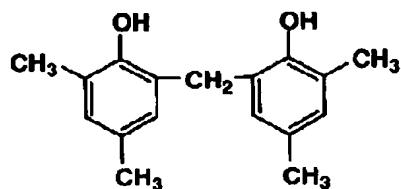
【0111】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1~10のアルキル基 (例えば、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、2,4,4-トリメチルペンチル)を表し、R'及びR''は炭素原子数1~5のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、t-ブチル)を表す。

【0112】一般式(A)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0113】

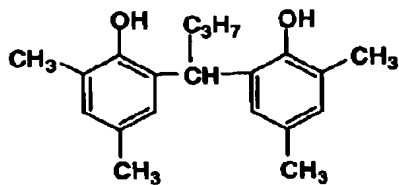
【化28】

A-1



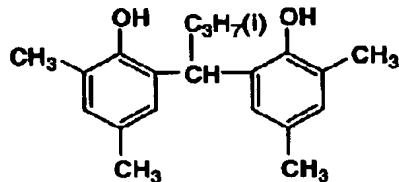
10

A-2



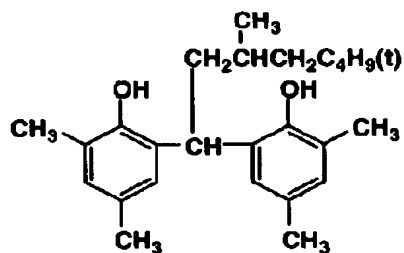
20

A-3



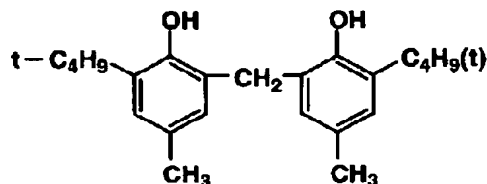
30

A-4

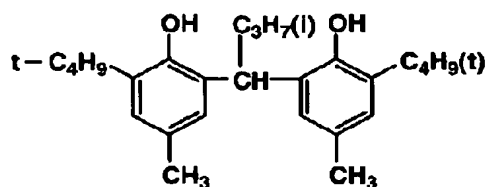


40

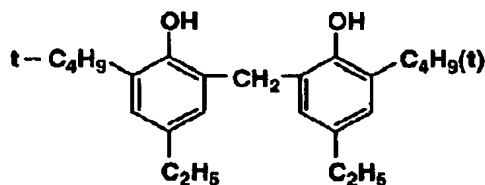
A-5



A-6



A-7



【0115】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0116】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、

セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。親水性でも疎水性でもよいが、熱現像後のカブリを低減させるためには、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0117】ポリマーラテックスを使用する場合、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0118】また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジェチルフタ

レートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、水の中にボールミル、コロイドミル、ジルコニアビーズ分散あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0119】ポリマーラテックスを使用する場合のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエンスチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種以上組合せて使用することができる。

【0120】ここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されているポリマーラテックスを使用することもできる。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよく、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。

【0121】ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。

【0122】ポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コ

ポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなどが挙げられる。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げるることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上混合して用いても良い。

【0123】上記ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000が好ましく、より好ましくは10000～100000程度である。

【0124】全バインダーの50wt%以上として上記ポリマーラテックスが用いられるのが好ましく、更には70wt%以上として上記ポリマーラテックスが用いられることが好ましい。

【0125】ポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度である。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0126】本発明に用いられるポリマーラテックスのポリマーは25℃、60%RHでの平衡含水率が2wt%以下、更には1wt%以下のものであることが好ましい。

【0127】感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光層の外側に非感光層を有することがで

きる。これらの非感光層に用いられるバインダーは感光層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0128】本発明において溶剤塗布系では、熱現像の速度を速めるために感光性層のバインダー量が  $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であることが好ましい。さらに好ましくは  $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$  である。 $1.5 \text{ g/m}^2$  未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0129】水系塗布の感光層の全バインダー量は  $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは  $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましい。また架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0130】本発明においては、感光性層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の全バインダーに対し、重量比で  $0.5 \sim 30\%$  含有することが好ましい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマツト剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、重量比で  $0.5 \sim 40\%$  含有することが好ましい。

【0131】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0132】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバック層を形成しても良いし、感光層に染料又は顔料を含ませても良い。

【0133】これらの非感光性層には前記のバインダーやマツト剤を含有することが好ましく、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【0134】また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤が用いられる。その中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【0135】感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。

【0136】本発明に用いられる好適な色調剤の例は Research Disclosure 第17029号に開示されている。

【0137】本発明の熱現像材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0138】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。

【0139】各種の添加剤は感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は Research Disclosure Item 17029 (1978年6月 p. 9~15) に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0140】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。

【0141】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下SPSと略す）の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $70 \sim 180 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $110 \sim 170 \mu\text{m}$  である。

【0142】また寸法安定性や熱現像処理による歪みを改良するために熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、画像形成層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より  $30^\circ\text{C}$  以上高い温度で、好ましくは  $35^\circ\text{C}$  以上高い温度で、更に好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以上高い温度で加熱することがよい。但し、支持体の融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0143】本発明に係る支持体の成膜方法及び下引製造方法は公知の方法を用いることができるが、好ましくは、特開平9-50094号の段落〔0030〕～〔0070〕に記載された方法を用いることである。

【0144】上記の支持体を用いた熱現像感光材料に本発明に係る包装材料を適用して包装する場合、熱現像時の歪みが更に改良されたり、経時や高温高湿条件で保存時の寸法安定に優れる利点がある。

【0145】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バ

ツキ層、感光層と下引の間の層などである。

【0146】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0147】実施例1

(下引済みPET支持体の作製) 市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100 $\mu$ mのPETフィルムの両面に8w/\*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート (30重量%)

t-ブチルアクリレート (20重量%)

スチレン (25重量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

ポリスチレン微粒子 (平均粒径3 $\mu$ m)

コロイダルシリカ (平均粒径90 $\mu$ m)

270g

0.6g

0.8g

0.05g

0.1g

水で1lに仕上げる

《下引塗布液b-1》

SnO<sub>2</sub>/Sb (9/1 重量比、平均粒径0.18 $\mu$ m)

200mg/m<sup>2</sup>になる量

ブチルアクリレート (30重量%)

スチレン (20重量%)

グリシジルアクリレート (40重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

270g

0.6g

0.8g

水で1lに仕上げる

引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8w/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上

※下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになる

様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設し

には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 $\mu$ m

30

【0149】

になる様に下引層A-2として、下引層B-1の上には※

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

(C-1)

(C-2)

(C-3)

シリカ粒子 (平均粒径3 $\mu$ m)

0.4g/m<sup>2</sup>になる重量

0.2g

0.2g

0.1g

0.1g

水で1lに仕上げる

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)

(C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%)

硫酸アンモニウム

(C-6)

ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)

60g

80g

0.5g

12g

6g

水で1lに仕上げる

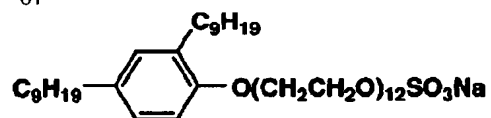
【化30】

【0150】

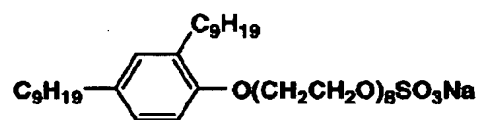
67

68

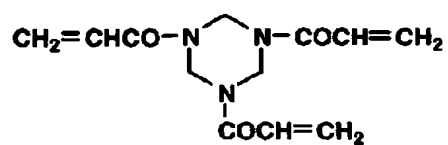
(C-1)



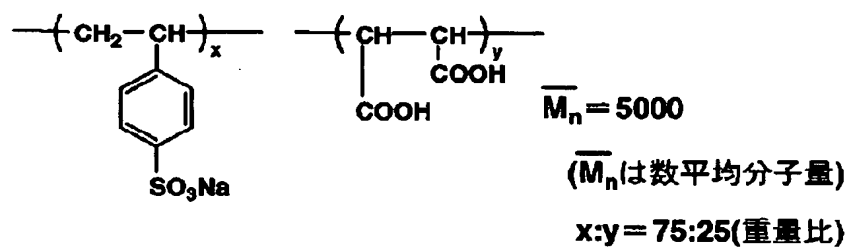
(C-2)



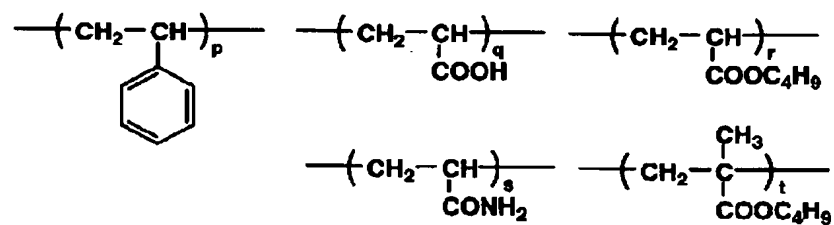
(C-3)



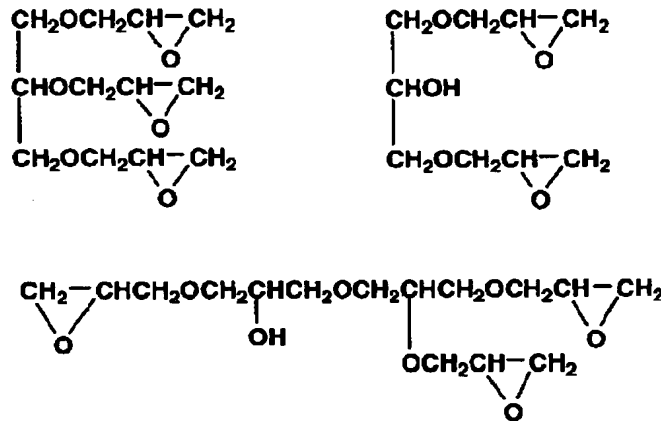
(C-4)



(C-5)

 $p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40 \text{(重量比)}$

(C-6)



## の3種の混合物

【0152】(支持体の熱処理) 上記の下引済み支持体を、200℃に設定した全長150mの熱処理ゾーンに入れ、張力4kg/cm<sup>2</sup>、搬送速度10m/分で搬送した。その後で、40℃のゾーンに20秒間通し、9kg/cm<sup>2</sup>の巻き取り張力で巻き取った。

【0153】(乳剤Aの調製) 水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(60/38/2)のモル比の塩化ナトリウムと臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び[Ir(NO)Cl<sub>5</sub>]塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを8、pAg6.5に調整することで還元増感を行い平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行った。

【0154】(ベヘン酸Na溶液の調製) 945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98ml\*

\*を添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0155】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤の調製) 上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0156】(感光性乳剤の調製) できあがったプレフォーム乳剤を分割し、それにポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%)544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、0.5mmサイズZrO<sub>2</sub>のビーズミルを用いたメディア分散機で4000psiで30℃、10分間の分散を行った。

【0157】前記支持体上に以下の各層を両面同時塗布し、試料を作製した。尚、乾燥は60℃、15分間で行った。

【0158】(バック面側塗布) 支持体のB-1層の上に以下の組成の液を塗布した。

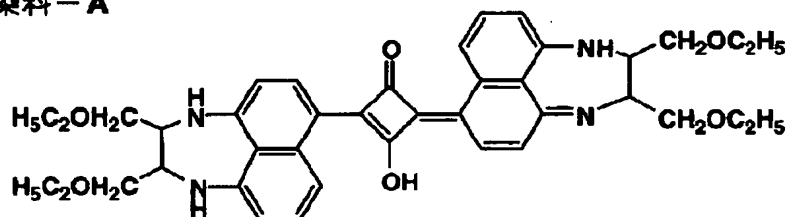
【0159】

セルロースアセテートブチレート (10%メチルエチルケトン溶液)	15ml/m <sup>2</sup>
染料-A	7mg/m <sup>2</sup>
染料-B	7mg/m <sup>2</sup>
マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ8μm単分散シリカ	
	90mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	50mg/m <sup>2</sup>
C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - SO <sub>3</sub> Na	10mg/m <sup>2</sup>

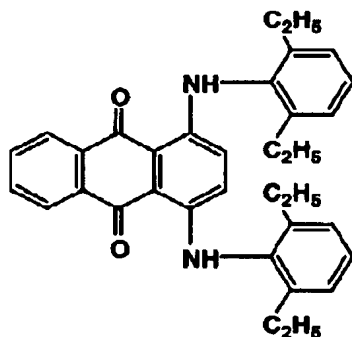
【0160】

\* \* 【化32】

## 染料-A



## 染料-B



【0161】 (感光層面側塗布)

※布銀量が  $2.4 \text{ g/m}^2$  になる様に塗布した。

感光層1: 支持体のA-1層の上に以下の組成の液を塗※

【0162】

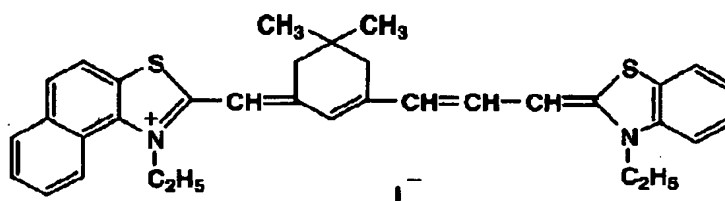
プレフォーム乳剤	240 g
増感色素 (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド (6%メタノール溶液)	3 ml
臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
酸化剤 (10%メタノール溶液)	1.2 ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液)	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液)	11 ml
トリプロモメチルスルホキノリン (5%メタノール溶液)	17 ml
ヒドラジン誘導体H-26	0.4 g
硬調化促進剤P-51	0.3 g
フタラジン	0.6 g
4-メチルフタル酸	0.25 g
テトラクロロフタル酸	0.2 g
平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム	0.1 g
A-4 (20%メタノール溶液)	20.5 ml
イソシアネート化合物	0.5 g
(モーベイ社製、Desmodur N3300)	

【0163】

【化33】

73  
増感色素

74



## 酸化剤



【0164】表面保護層：以下の組成の液を感光層の上  
になるよう同時塗布した。 \* 【0165】

アセトン	5 ml / m <sup>2</sup>
メチルエチルケトン	21 ml / m <sup>2</sup>
セルロースアセテートブチレート	2.3 g / m <sup>2</sup>
メタノール	7 ml / m <sup>2</sup>
フタラジン	250 mg / m <sup>2</sup>
現像剤（20%メタノール溶液）	10 ml / m <sup>2</sup>
マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ4 μm単分散シリカ	5 mg / m <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> =CHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	35 mg / m <sup>2</sup>
フッ素系界面活性剤 C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> C <sub>12</sub> F <sub>25</sub>	10 mg / m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	10 mg / m <sup>2</sup>

感光層側の表面のスムースター値は25 mmHgであり、バック側側の表面のスムースター値は200 mmHgであった。なおスムースター値の測定は、試料を未露光のまま、23℃、48%RHで2時間調湿し、同じ環境で感光層側の表面のスムースター値を東洋電子工業（株）製SM-6Bにより測定した。

【0166】塗膜形成した後の試料を用い、バインダーを除去した後に、レプリカ法で電子顕微鏡観察して測定したところ、有機銀粒子は、長軸径0.5±0.05 μm、短軸径0.4±0.05 μm、厚み0.01 μmの平板状粒子が全有機銀粒子の90%である単分散度5%の粒子であった。

【0167】上記で作製した熱現像感光材料を、暗室内で30 cm幅で50 mの長さで切断して内径10 cmのボール紙でできたコアに巻き付けロール形状の試料を作製した。さらに暗室内で作製した試料を表1に示す材料でできた60 cm×2 mの包装材料で巻いた。

【0168】《強制劣化試験》上記で作製した包装され

た熱現像感光材料試料を、強制劣化条件として40℃、80%RHで5日間加温した。

【0169】《露光及び現像処理》その後、780 nmの半導体レーザーを搭載したイメージセッター機であるサイテックス社製Dolev 2dryを用いて300線で5%刻みで露光量変化させるように網点を露光し、120℃で25秒の熱現像を行った。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【0170】《巻癖の試験》上記の強制劣化を施した試料を幅20 cm長さ60 cmに切断し、23℃、50%RHに調湿した部屋で、試料を平らな床に置いたときに端がどのくらいカーブして床から跳ね上がったかを測定した。跳ね上がりが大きいくほど巻癖が強くなっていることがわかる。

【0171】《搬送性試験》上記の強制劣化を施した試料露光、熱現像処理を連続して100枚行った。その時に搬送不良をおこした枚数をカウントした。巻癖が強い試料ほど搬送不良を起こしやすい。

【0172】《軟調化の評価》上記の強制劣化を施した試料を露光熱現像したものの5%の網点を100倍のルーペで網点画質を目視で観察した。全くフリンジのないものを5とし、フリンジが出て来るにつれランクを落としていった。3ランク未満は実用に耐えない。

【0173】《熱現像後の濃度変化の評価》上記の強制劣化を施した試料を露光熱現像したものとを2つに分 \*

\* け、片方を経時代用評価としての50℃、60%RHのサーモ機に5日間投入した。サーモ機に投入する前に濃度2.5であったものがサーモ投入後にどのくらい濃度変動したかを濃度計で測定した。

【0174】結果を表2に示す。

【0175】

【表1】

	包装材料素材	酸素透過率 ml/atm・m <sup>2</sup> ・25℃・day
A	黒紙	300
B	カーボンブラック混入 PE(50μm)	55
C	KOP(25μm)/Ny(15μm)/ カーボンブラック混入 PE(80μm)	8.2
D	Al203PET(12μm)/Ny(15μm)/ カーボンブラック混入 CPP(70μm)	1.5
E	Ny(15μm)/Al箔(9μm)/ カーボンブラック混入 PE(80μm)	0

【0176】

※ ※ 【表2】

	包装材料	巻癖 (立ち上がり カール) [mm]	搬送不良 枚数 [枚]	軟調化 (網点画質)	画像保存性 (熱現像後の 濃度変化) [%]
101	A	40	10	1	20
102	B	20	2	2	9
103	C	10	0	4	2
104	D	6	0	5	2
105	E	6	0	5	2

【0177】実施例2

ハロゲン化銀乳剤を下記Bに、感光層のヒドラジン誘導体をH-14に、硬調化促進剤をP-42にする以外は実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製した。作製した熱現像感光材料を、暗室内で30cm幅で50mの長さに切断して内径10cmのボール紙でできたコアに巻き付けロール形状の試料を作製した。さらに暗室内で作製した試料を表3に示す材料でできた60cm×2mの包装材料できっちり巻いた。実施例1と同様に評価した結果を表4に示す。

【0178】(ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 同時混合法を用いて塩化銀70モル%、残りは臭化銀からなる平均厚み0.01μm、平均直径0.05μmの塩臭化銀コア粒子を調製した。コア粒子混合時にK<sub>3</sub>RuCl<sub>6</sub>を銀1モル当たり8×10<sup>-8</sup>モル添加した。このコア粒子に、同時混合法を用いてシェルを付けた。その際K<sub>2</sub>I<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>を銀1モル当たり3×10<sup>-7</sup>モル添加した。得られた乳剤は平均厚み0.02μm、平均直径0.09μmのコア/シェル型単分散(変動係数10%)の(1

00)面を主平面として有する塩沃臭化銀(塩化銀90モル%、沃臭化銀0.2モル%、残りは臭化銀からなる)平板粒子の乳剤であった。ついで特開平2-280139号287(3)頁に記載の変性ゼラチンG-8(ゼラチン中のアミノ基をフェニルカルバミルで置換したもの)を使い脱塩した。

【0179】脱塩後のEAgは50℃で190mVであった。4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり1×10<sup>-3</sup>モル添加し更に臭化カリウム及びクエン酸を添加してpH5.6、EAg123mVに調整して、塩化金酸を2×10<sup>-5</sup>モル添加した後に無機硫黄を3×10<sup>-6</sup>モル添加して温度60℃で最高感度が出るまで化学熟成を行った。熟成終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり2×10<sup>-3</sup>モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを3×10<sup>-4</sup>モル及びゼラチンを添加した。

【0180】

【表3】

	包装材料素材	水分透過率 g/atm・m <sup>2</sup> ・25°C・day
A	黒紙	50
F	PET(12μm)/Al203PET(16μm)/ カーボンブラック混入PE(80μm)	2.0
G	Al203PET(10μm)/Ny(15μm)/ カーボンブラック混入CPP(70μm)	1.8
E	Ny(15μm)/Al箔(9μm)/ カーボンブラック混入PE(80μm)	0

【0181】

\*10\*【表4】

	包装材料	巻癖 (立ち上がり カール) [mm]	搬送不良 枚数 [枚]	軟調化 (網点画質)	画像保存性 (熱現像後の 濃度変化) [%]
201	A	50	11	1	20
202	F	10	0	4	2
203	G	10	0	4	2
204	E	6	0	5	2

## 【0182】実施例3

(ハロゲン化銀粒子Cの調製) 水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。K<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>を8×10<sup>-6</sup>モル/Lと臭化カリウムを1モル/Lで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pH5.9、pAg8.0に調整した(平均粒子サイズ0.07μm、投影面積直径の変動係数8%、(100)面積率86%の立方体粒子であった。)

【0183】上記のハロゲン化銀粒子Cを温度60℃に昇温して銀1モル当たり8.5×10<sup>-5</sup>モルのチオ硫酸ナトリウム、1.1×10<sup>-5</sup>モルの2,3,4,5,6-ペンタフロロフェニルジフェニルスルフィンセレニド、3.3×10<sup>-6</sup>モルの塩化金酸、2.3×10<sup>-4</sup>モルのチオシアン酸を添加して、120分間熟成した。その後、温度を50℃にして8×10<sup>-4</sup>モルの増感色素を攪拌しながら添加し、更に、3.5×10<sup>-2</sup>モルの沃化カリウムを添加して30分間攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を完了した。

【0184】(有機酸銀微結晶分散物の調製) ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、蒸留水500mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液187mlを15分かけて添加し、1N-硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に、1N-硝酸銀水溶液124mlを添加してそのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾過し、濾水の伝導度が30μS/cmになるまで固形分を水洗し※

有機酸銀微結晶分散物

※た。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対して、ポリビニルアルコール12gおよび水150mlを添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G-サンドグライNDERミル:アイメックス(株)社製)にて5時間分散し、体積加重平均1.5μmの有機酸銀微結晶分散物を得た。

【0185】(素材固体微粒子分散物の調製) テトラクロロフタル酸、4-メチルフタル酸、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、フタラジン、トリブロモメチルスルフォニルベンゼンについて固体微粒子分散物を調製した。

【0186】テトラクロロフタル酸に対して、ヒドロキシプロピルセルロース0.81gと水94.2mlとを添加して良く攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを100mlとスラリーとと一緒にベッセルに入れて有機酸銀微結晶分散物の調製に用いたものと同じ型の分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微結晶分散物を得た。固体微粒子の粒子サイズは70wt%が1.0μm以下であった。

【0187】その他の素材については所望の平均粒径を得るために適宜分散剤の使用量および分散時間を変更して、固体微粒子分散物を得た。

【0188】(乳剤層塗布液の調製) 先に調製した有機酸銀微結晶分散物に対して下記の各組成物を添加して乳剤塗布液を調製した。

【0189】

1モル

79

80

ハロゲン化銀粒子C

0.05モル

バインダー：スチレン-ブタジエン系コポリマーのラテックス

(大日本インキ化学工業(株)製、LACSTAR 3307B)

平均粒径0.1~0.15  $\mu\text{m}$ 

430g

テトラクロロフタル酸

5g

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)

-3,5,5-トリメチルヘキサン

98g

フタラジン

9.0g

トリブロモメチルフェニルスルホン

12g

4-メチルフタル酸

7g

N-(2-メトキシフェニル)-N'-ホルミルヒドラジン

15g

(乳剤保護層塗布液の調製) 固形分27.5%のポリマ  
ーラテックス(メチルメタクリレート/スチレン-2-  
エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメ  
タクリレートメタアクリル酸=59/9/26/5/1  
の共重合体でガラス転移温度55℃) 109gにH<sub>2</sub>O  
3.75gを加え、造膜助剤としてベンジルアルコール  
4.5g、化合物D0.45g、化合物E0.125  
g、化合物F0.0125gモル、及びポリビニルアル\*

\* コール(クラレ(株)製、PVA-217) 2.25g  
を加え、更にH<sub>2</sub>Oを加えて、150gとし、塗布液と  
した。

【0190】(バック面3塗布液の調製) ポリビニルア  
ルコールに対して、下記の各組成物を添加してバック面  
塗布液を調製した。

【0191】

ポリビニルアルコール

30g

染料C

5g

水

250g

真球状シリカ

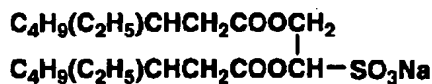
1.8g

(洞海化学社製、シルデックスH121、平均サイズ12  $\mu\text{m}$ )

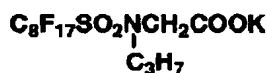
【0192】

【化34】

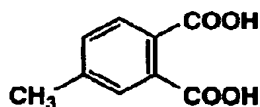
81  
化合物D



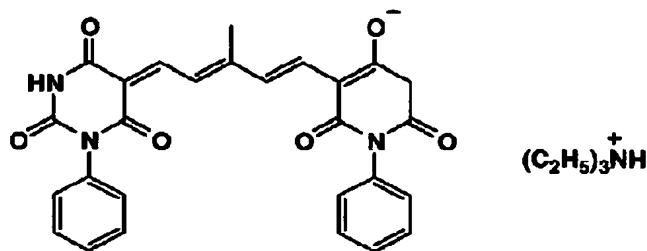
化合物E



化合物F



染料C



【0193】（バック面4塗布液の調製）上記真球状シリカの料を2.5gにした以外はバック面3塗布液と同様に調製した。

【0194】上記のように調製した乳剤層塗布液をポリエチレンテレフタレート支持体上に銀が1.6g/m<sup>2</sup>になるように、その上に乳剤層保護層塗布液を乾燥膜厚2μmとなるように同時重層塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を780nmの光学濃度が0.7になるように塗布し、試料を作製した。尚、乾燥は、60℃で30分間行った。

【0195】感光層側の表面のスムースター値は20mmHgであり、バック面側の表面のスムースター値はバック面3が40mmHg、バック面4が150mmHgであった。

【0196】上記で作製した熱現像感光材料を、同様に包装材料で巻いたロール形状の試料とし、実施例1と同様に評価した。また湿度増感についても以下の様にして評価した。

【0197】《湿度増感評価の評価》

1) 熱現像処理後の経時での400nmでの光学透過濃度の評価

作製した試料を2つに分け、片方を経時代用評価として25℃、80%RHの恒温機に3日間投入した。その未露光試料を120℃で25秒で熱現像を行い、(株)日立製作所製分光光度計U-3000を用いて、未露光部の部分の400nmにおける透過濃度を測定した。保存前の透過濃度から保存後の透過濃度の変動率を評価した。変動率が大きいほど、次工程であるPS版の露光に長時間要したり、細かな網点や線が再現されないという問題を引き起こしやすい（変動率が大きいと増感していることを意味している）。

【0198】2) 熱現像処理条件変化での性能変動の評価

作製した試料を2つに分け、片方を経時代用評価として25℃、80%RHの恒温機に3日間投入した。前記イメージセッター機を用いて300線で5%刻みで露光量

変化させるように網点を露光し、120℃で25秒の熱現像を行った。その際、露光及び現像は23℃、50% RHに調湿した部屋で行った。現像済み試料の濃度を光学濃度計（コニカ社製：PDA-65）で測定し濃度3における保存前感度を100とし、保存前感度から恒温機に3日間投入後のサンプルの変動率を感度とし評価した（変動率が大きいと増感していることを意味してい \*

＊る）。

【0199】包装材料の酸素透過率と各評価結果の関係を表5、表6に、水分透過率と各評価結果との関係を表7、表8に示す。

【0200】

【表5】

	包装材料素材	酸素透過率 ml/atm・m <sup>2</sup> ・25℃・day
A	黒紙	300
B	カーボンブラック混入 PET(50μm)	55
C	KOP(25μm)/Ny(15μm)/カーボンブラック混入 PE(80μm)	8.2
D	Al203PET(12μm)/Ny(15μm)/カーボンブラック混入 CPP(70μm)	1.5
E	Ny(15μm)/Al箔(9μm)/カーボンブラック混入 PE(80μm)	0

【0201】

※ ※【表6】

No.	バックング層	包装材料	巻癖 (立ち上がりカール) (mm)	搬送不良枚数 (枚)	軟調化 (網点画質)	画像保存性 (%)	湿度増感評価 400nm透過 (%)	感度 (%)
301	3	A	75	18	1	60	133	130
302	3	B	30	14	2	20	128	120
303	3	C	12	10	3	8	114	105
304	3	D	8	5	5	5	111	103
305	3	E	8	5	5	5	106	103
401	4	A	70	14	1	55	133	130
402	4	B	30	8	2	25	128	118
403	4	C	14	2	3	8	114	104
404	4	D	10	0	5	5	111	103
405	4	E	8	0	5	5	106	103

【0202】

★ ★【表7】

	包装材料素材	水分透過率 ml/atm・m <sup>2</sup> ・25℃・day
A	黒紙	50
F	PET(12μm)/Al1203PET(16μm)/カーボンブラック混入 PE(80μm)	2.0
G	Al203PET(10μm)/Ny(15μm)/カーボンブラック混入 CPP(70μm)	1.8
E	Ny(15μm)/Al箔(9μm)/カーボンブラック混入 PE(80μm)	0

【0203】

☆☆【表8】

No.	バックング層	包装材料	巻癖 (立ち上がりカール) (mm)	搬送不良枚数 (枚)	軟調化 (網点画質)	画像保存性 (%)	湿度増感評価 400nm透過 (%)	感度 (%)
501	3	A	75	18	1	60	133	130
502	3	F	15	10	4	7	111	106
503	3	G	15	8	4	5	110	104
504	3	E	8	5	5	5	106	103
601	4	A	70	14	1	55	133	130
602	4	F	15	1	4	7	112	106
603	4	G	14	1	4	6	110	104
604	4	E	8	0	5	5	106	103

【0204】

【発明の効果】本発明によれば、溶媒塗布系の熱現像感光材料及び水系塗布系の熱現像感光材料の、生保存時の

階調変動、硬調化技術を採用した系での軟調化及びロール製品とした時の巻癖の問題を解消でき、水系塗布系の熱現像感光材料の湿度増感が抑えられ、加えて処理後の

画像保存性も改良される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2